

# 海绵锆表面氯含量测定方法

## 编制说明（预审稿）

### 一、工作简况

#### 1.1 任务来源

根据《工业和信息化部办公厅关于印发 2022 年第三批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函〔2022〕312 号）的要求，有色行业标准《海绵锆表面氯含量测定方法》制定项目计划编号为 2022-1721T-YS，研制周期为 24 个月，完成年限为 2024 年。

#### 1.2 主要参加单位和工作成员及其所做的工作

国核锆铀理化检测有限公司和国核宝钛锆业股份公司作为标准主编单位，在标准制定过程中负责对海绵锆当前和预期检测的需求进行了调研，并对国内该行业各家检测实验室所采用的检测方法情况进行了全面了解，制定了试验方案，进行了试验样品搜集、试验研究数据分析统计，完成了标准文稿、研究报告和编制说明的撰写，并广泛征求国内同行实验室及相关企业意见。

宝钛集团有限公司为第一验证单位，在标准制定过程中负责对标准文稿中确定的每一个参数条件进行验证，并对验证样品进行检测，对试验方案、标准征求意见稿、研究报告和编制说明均提出了修改建议，并配合主编单位进行了前期调研和起草过程中的征求意见工作。

国家钛材产品质量监督检验中心（陕西亿创钛锆检测有限公司）、西安汉唐分析检测有限公司、西部新锆核材料科技有限公司、国家电投科学技术研究院、上海核工程研究设计院股份有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司均为第二验证单位，主要负责对验证样品进行测试，提供不同实验室的比对数据，并对标准提出修改建议。

#### 1.3 主要工作过程

##### 1.3.1 预研阶段

2021 年 2 月~2021 年 10 月，国核锆铀理化检测有限公司和国核宝钛锆业股份公司以电话咨询方式，分别向中国核动力研究院、中核建中核燃料元件有限公司、中核晶环锆业有限公司调研了海绵锆表面氯元素当前和预期检测的需求；同时在此期间，向西安汉唐分析检测有限公司、西部新锆核材料科技有限公司等同行实验室就海绵锆表面氯含量测定方法进行了全面调研。本标准测定表面氯元素含量的方法为离子选择电极法。

##### 1.3.2 立项阶段

2021 年 10 月，国核锆铀理化检测有限公司向国家有色稀有分标委提交了《海绵锆表面氯含量测定方法》标准项目建议书、标准草案等材料，经过分标委委员的讨论、同意后，由秘书处上报工信部。

2022 年 11 月 22 日，《工业和信息化部办公厅关于印发 2022 年第三批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函〔2022〕312 号）的要求，有色行业标准《海绵锆表面氯含量测定方法》制定项目计划编号为 2022-1721T-YS，完成年限为 2024 年，技术归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

##### 1.3.3 起草阶段

（1）2023 年 4 月 25 日在武汉召开的 2020 年度全国有色金属标准项目论证会暨标准制修订工作会议，经过任务落实，《海绵锆表面氯含量测定方法》有色行业标准由国核锆铀理化检测有限公司和国核宝钛锆业股份公司负责起草；宝钛集团有限公司为第一验证单位，国家钛材产品质量监督检验中心（陕西亿创钛锆检测有限公司）、西安汉唐分析检测有限公司、西部新锆核材料科技有限公司、国家电投科学技术研究院、上海核工程研究设计院股份有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司均为第二验证单位。

（2）2023 年 5 月 6 日，成立了标准编制工作组，确定了各成员的工作职能和任务，制定了工作计划和进度安排。

(3) 2023年5月,编制小组查阅、整理和收集相关文献资料,对海绵锆表面氯含量测定方法进行了深入研究,形成了分析方法的整体研究思路,并开展了试验样品搜集和前期探究性试验等工作。

(4) 2023年6月初,编制小组完成标准文稿、研究报告和编制说明初稿的撰写,6月15日交宝钛集团有限公司进行意见征求和条件试验验证,并连同验证样品一同寄往各验证单位进行试验验证。7月20日前完成验证试验,经过与各验证单位的讨论,最后形成了讨论稿。

### 1.3.4 征求意见阶段

2023年9月25日至28日,全国有色金属标准化技术委员会在重庆市组织召开了有色标准工作会议,编制组所有单位以及来自全国的多家行业单位参加了会议,会议对《海绵锆表面氯含量测定方法》进行了讨论,针对编制说明和标准文本提出了多条修改建议。按照重庆会议及后续各单位的反馈建议,对讨论稿进行了进一步完善和修改,形成了预审稿。

### 1.3.5 审查阶段

### 1.3.6 报批阶段

## 二、标准编制原则

2.1 符合性:标准完全按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分:标准的结构和编写规则》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分:试验方法标准》的要求进行编制,并且遵守国家安全、卫生、环保等法律、法规的要求。

2.2 合理性:本文件中采用离子选择电极法进行海绵锆表面氯元素含量的测定,国内实验室普遍具备此设备能力;经过调研,充分考虑海绵锆产品当前和预期检测的需要,检测范围涵盖了当前海绵锆产品中需检测的对应范围。

2.3 先进性:标准制定过程中参阅了大量文献资料,充分借鉴了国内外相关标准中的先进思路和方法,涉及的内容,技术水平不低于当前国内先进水平。

## 三、标准主要内容的确定依据

### 3.1 分析方法的确定

本标准采用离子选择电极法进行海绵锆表面氯含量的测定。

### 3.2 元素测定范围的确定

制定海绵锆表面氯测定范围时,依据海绵锆技术要求中表面氯含量范围要求,结合日常检测实际情况(日常检测过程中海绵锆表面氯含量一般在0.0100%~0.1500%),对海绵锆产品表面氯含量范围作出拓展,最终确定出本标准海绵锆表面氯含量范围:0.0010%~0.2000%。

### 3.3 工作曲线标准溶液的配制

因为本标准中氯元素的测定范围为0.0010%~0.2000%,因此需配置测定范围为0.0010%~0.2000%的工作曲线。在拟定测定条件下,离子选择性电极的电极电位与被测离子浓度的对数呈线性关系,一般其斜率要求为-54mv/dec~-60mv/dec。采用有证氯标准溶液(10000ug/mL)配制工作曲线,各校准点如表1所示。

表1 工作曲线的配制

校准点	Std1	Std2	Std3	Std4	Std5	Std6
含量/%	0.0010	0.0100	0.0200	0.0500	0.1000	0.2000

移取0.1mL、1mL、2mL、5mL、10mL、15mL、20mL氯标准溶液(10000ug/mL),置于一组100mL塑料容量瓶中,加入2mL离子强度调节剂,用7%硝酸稀释定容至100mL,混匀。

### 3.4 样品分析试液制备

本标准检测样品为散状海绵锆,粒度大小0.85mm-25.4mm,表面氯量过高,容易吸潮,影响自耗电的焊接和真空自耗熔炼的质量,所以要预先筛选表面氯量较低的海绵锆用于熔炼。为充分检测海绵锆表面氯量,本标准拟采取分析试液制备方式为:称取一定具有代表性重量的样品200g,采用酸液加热浸出样品表面氯离子方式,利用离子计的氯离子选择性电极进行检测。

#### 3.4.1 酸种类及浓度

海绵锆生产一般原料为氧氯化锆,经过锆钪分离、沉淀煅烧、加碳氯化及精制、还原蒸馏、破碎

等工序处理后加工而成，其海绵锆表面氯来源主要是还蒸阶段残留的氯化镁及其他氯化物。因需检测氯故不能使用盐酸，硫酸在高温下能与氯化镁反应，生产 HCl 气体挥发，故硝酸是最佳选择。硝酸的作用主要为溶剂和清洗，实验室一般硝酸洗剂多数为硝酸（1+9），能够很好清洗去除样品表面离子。

选取了不同批次样品，在同等条件下，进行了硝酸浓度条件试验，结果见表 2。

表 2 硝酸浓度试验结果

硝酸浓度/%		3.5	7	10	15
检测值/%	1#	0.0104	0.0214	0.0218	0.0209
	2#	0.0093	0.0169	0.0161	0.0164

从表 2 中数据可见：硝酸浓度超过 7%后，样品浸出液检测结果基本趋于一致，表明样品表面氯已完全浸出，考虑操作便捷性，选择硝酸的浓度为 7%。一验单位试验结果见表 3。

表 3 一验单位硝酸浓度试验结果

硝酸浓度/%		3.5	7	10	15
检测值/%	3#	0.0121	0.0184	0.0180	0.0181
	4#	0.0100	0.0198	0.0202	0.0201

#### 3.4.2 加热温度

加热目的是使硝酸对海绵锆表面氯的清洗溶解过程加快，程度更彻底。在能够充分清洗溶解海绵锆表面氯的前提下，加热温度越高越好，水的沸点为 100℃，硝酸(无水)沸点为 85℃，同时高温易使酸液挥发，影响人身心健康，从安全角度出发，温度不宜超过 100℃。选取了不同批次样品，在同等条件下，进行了加热温度条件试验，结果见表 4。

表 4 加热温度试验结果

加热温度/℃	检测值/%	
	5#	6#
60	0.0040	0.0188
70	0.0051	0.0247
80	0.0086	0.0256
90	0.0087	0.0255
100	0.0085	0.0249

从表 4 数据可以看出，随着温度升高，检测结果呈上升趋势，但在 80℃以上基本平稳，结果变化不大，故加热温度定为 80℃。一验单位试验结果见表 5。

表 5 一验单位加热温度试验结果

加热温度/℃	检测值/%	
	7#	8#
60	0.0121	0.0198
70	0.0261	0.0336
80	0.0275	0.0348
90	0.0280	0.0346
100	0.0276	0.0347

#### 3.4.3 加热时间

加热时间太短效果不佳，太长试验时间过长不便于试验操作开展，需要合适的加热时间保证能充分清洗溶解海绵锆表面氯。选取了不同批样品，在相同的条件下，进行了加热时间条件试验，结果见表 6。

表 6 不同加热时间实验结果

加热时间/min	检测值/%	
	9#	10#
5	0.0133	0.0207
10	0.0182	0.0260
15	0.0190	0.0325
20	0.0189	0.0321

从表 6 数据可以看出,当加热时间超过 15min 时,其结果趋于一致,表明表面氯已充分被溶解清洗,因此,加热时间选择为 15min。一验单位相同条件试验结果见表 7。

表 7 一验单位不同加热时间实验结果

加热时间/min	检测值/%	
	11#	12#
5	0.093	0.0171
10	0.0183	0.0232
15	0.0227	0.0325
20	0.0230	0.0320

### 3.5 方法的检出限和测定下限

对基体空白 (100mL7% $\text{HNO}_3$ +2mL 离子强度调节剂) 进行不连续 3 天,每天 11 次测定,计算测定结果的标准偏差,以 3 倍标准偏差作为方法的检出限,以 10 倍标准偏差作为方法的测定下限。结果见表 8。

表 8 方法的检出限和测定下限

测定值/%	标准偏差%	检出限%	测定下限%
0.0000228、0.0000216、0.0000213、0.0000213、0.000021、0.0000207、 0.0000202、0.0000202、0.0000196、0.0000196、0.0000232、0.0000211、 0.0000187、0.000018、0.0000183、0.0000187、0.0000184、0.0000183、 0.0000183、0.0000197、0.0000194、0.0000199、0.0000204、0.0000215、 0.0000184、0.0000189、0.0000185、0.0000195、0.0000194、0.0000188、 0.0000187、0.0000187、0.0000187	0.0000014	0.000004	0.000014

表 8 可表明,方法测定下限为 0.000014%,选择校准曲线的最低点 0.0010%作为定量下限。

### 3.6 精密度和加标回收试验结果

在本研究确定的试验条件下,对不同表面氯含量的海绵锆实际样品进行精密度实验,不连续三天,每天测定 11 次,结果见表 9。

表 9 精密度与加标回收试验

样品编号	精密度试验			加标回收试验		
	测定结果/%	平均值/%	RSD/%	加入量/%	测得值/%	回收率/%
23501NPS	0.0154、0.0158、0.0164、0.0161、 0.0159、0.0158、0.0158、0.0158、 0.0157、0.0157、0.0146、0.0159、 0.0152、0.0151、0.0150、0.0165、 0.0163、0.0161、0.0161、0.0161、 0.0160、0.0160、0.0159、0.0158、 0.0158、0.0161、0.0159、0.0159、 0.0158、0.0157、0.0162、0.0159、 0.0160	0.15827	2.6	0.0200	0.0360	102.4

23420NPR	0.0492、0.0494、0.0488、0.0486、 0.0484、0.0490、0.0486、0.0486、 0.0486、0.0486、0.0486、0.0486、 0.0488、0.0482、0.0480、0.0486、 0.0482、0.0487、0.0478、0.0478、 0.0496、0.0486、0.0483、0.0481、 0.0494、0.0485、0.0483、0.0483、 0.0481、0.0483、0.0485、0.0486、 0.0485	0.48552	1.0	0.0500	0.0980	98.9
23425NPR	0.1120、0.1110、0.1110、0.1110、 0.1100、0.1090、0.1100、0.1110、 0.1110、0.1110、0.1080、0.1090、 0.1080、0.1080、0.1080、0.1050、 0.1080、0.1090、0.1090、0.1080、 0.1110、0.1100、0.1090、0.1090、 0.1090、0.1090、0.1110、0.1090、 0.1080、0.1080、0.1070、0.1090、 0.1090	0.109242	1.4	0.0600	0.1710	102.9
23374NPR	0.1860、0.1880、0.1900、0.1880、 0.1890、0.1860、0.1840、0.1850、 0.1860、0.1890、0.1910、0.1780、 0.1790、0.1800、0.1800、0.1810、 0.1860、0.1880、0.1880、0.1870、 0.1830、0.1890、0.1880、0.1880、 0.1890、0.1890、0.1880、0.1890、 0.1890、0.1870、0.1870、0.1880、 0.1880	0.186394	1.8	/	/	/

### 3.7 主要实验（或验证）的分析结果

国核锆铪理化检测有限公司和国核宝钛锆业股份公司（A）作为标准起草单位，宝钛集团有限公司（B）为第一验证单位，国家钛材产品质量监督检验中心（陕西亿创钛锆检测有限公司）（C）、西安汉唐分析检测有限公司（D）、西部新锆核材料科技有限公司（E）、国家电投科学技术研究院（F）、上海核工程研究设计院股份有限公司（G）、国合通用（青岛）测试评价有限公司（H）均为第二验证单位，按照 GB/T6379.2-2004《测量方法与结果准确度》的要求对各家验证数据分别按照重复性和再现性的公式进行计算，得到了不同含量水平下的重复性限和再现性限，具体见表 10。

表 10 试验数据统计分析

实验室代号	水平							
	1 (0.016%)		2 (0.049%)		3 (0.109%)		4 (0.187%)	
	$\bar{x}$ /%	$s$ /%	$\bar{x}$ /%	$s$ /%	$\bar{x}$ /%	$s$ /%	$\bar{x}$ /%	$s$ /%
A	0.015909	0.000145	0.048573	0.000307	0.108909	0.001044	0.188636	0.001859
B	0.015809	0.000239	0.048182	0.000326	0.108636	0.001206	0.187727	0.001954
C	0.015991	0.000314	0.048436	0.000179	0.109364	0.001120	0.186818	0.001834
D	0.015600	0.000319	0.048167	0.000304	0.108818	0.001168	0.187636	0.001690
E	0.015836	0.000234	0.048391	0.000129	0.108818	0.000982	0.186818	0.001662
F	0.015955	0.000288	0.048582	0.000338	0.108273	0.001272	0.186273	0.001849

G	0.016155	0.000324	0.048645	0.000344	0.109545	0.001214	0.188727	0.001849
H	0.016036	0.000246	0.048545	0.000284	0.108727	0.001272	0.188909	0.002071
$n$	11		11		11		11	
$p$	8		8		8		8	
高 群 值 检 验	$\bar{X}/\%$	0.01591	0.04844		0.10889		0.18769	
	$S$	0.000167	0.000183		0.000403		0.000999	
	$G_0$	1.453	1.121		1.636		1.217	
	$G_1$	1.861	1.493		1.523		1.421	
	临界 限值	2.126	2.126		2.126		2.126	
	结论	无高群值	无高群值		无高群值		无高群值	
$S_1$	0.000270		0.000537		0.001164		0.001850	
$S_2$	0.000307		0.000544		0.001181		0.002027	
$r$	0.00076		0.00152		0.00329		0.00524	
$R$	0.00087		0.00154		0.00334		0.00574	

#### 四、标准水平分析

本标准在国内为首次制定，标准制定过程中参阅了大量文献资料，充分借鉴了国内外相关标准中的先进思路和方法。本标准具有操作简单，测试范围广，已普遍应用于海绵锆表面氯含量测定。本标准的制定有效地促成海绵锆表面氯含量测试方法的一致化，保证检测结果的一致性和准确性，同时提高检测效率。与国内外海绵锆表面氯含量的方法进行比对发现，本标准具有国内先进水平。

#### 四、标准中涉及专利的情况

本文件不涉及专利问题。

#### 五、预期达到的社会效益等情况

##### 5.1 标准的必要性

本标准中采用离子选择电极法测定海绵锆表面氯含量进行测定，国内较多实验室具备此设备能力；该方法明确了材料、仪器设备参数、样品处理、测定流程和具体步骤等规定，保证标准能准确实施和执行，确保了检测数据一致性；并且该方法流程简短、操作方便，提高了检测效率。经过调研，充分考虑锆产品当前和预期检测的需要，检测范围涵盖了当前锆产品中需检测的对应范围。充分满足了现阶段生产和科研的检测要求。

##### 5.2 标准的预期作用

本标准结合现有检测技术和仪器设备水平的基础上进行合理编写，并结合海绵锆设计、生产、使用企业的实际检测技术水平，经过调研在检测的实际水平上确定的。本部分具有适用范围广，操作简便、规范、快速的特点，检测结果准确、可靠。本部分是我国目前较为先进的海绵锆表面氯含量测定标准，能够满足我国锆及锆合金技术发展的客观要求，代表我国在该领域的先进水平，符合现阶段的具体实际。本部分的颁发执行后，将进一步规范海绵锆表面氯含量测定工作，更好的指导锆及锆合金分析检测工作；对锆及锆合金未来发展及其产品质量、公平交易方面具有重要的指导意义和社会效应。因此在本部分实施后，可以积极向设计、生产、使用企业及国内外用户推荐采用本标准。

#### 六、采用国际标准和国外先进标准的情况

##### 6.1 采用国际标准和国外先进标准的程度

经查，国外无相应海绵锆表面氯含量测定国际标准。

##### 6.2 国际、国外同类标准水平的对比分析

经查，国外无相应海绵锆表面氯含量测定国际标准。

##### 6.3 与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

无

#### 七、与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

本文件与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

#### 八、重大分歧意见的处理和依据

编制组严格按既定编制原则进行编写，本文件起草过程中未发生重大的分歧意见。

#### 九、标准作为强制性或推荐性国家（或行业）标准的建议

建议该标准为推荐性有色行业标准。

#### 十、贯彻标准的要求和措施建议

无

#### 十一、废止现有有关标准的建议

无

#### 十二、其他应予说明的事项

无

《海绵锆表面氯含量测定方法》

行业标准编制小组

二〇二四年四月